

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-139597

(43)Date of publication of application : 26.05.1998

(51)Int.Cl. C30B 29/40  
C30B 11/00  
H01L 21/208

(21)Application number : 08-295003

(71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP

(22)Date of filing : 07.11.1996

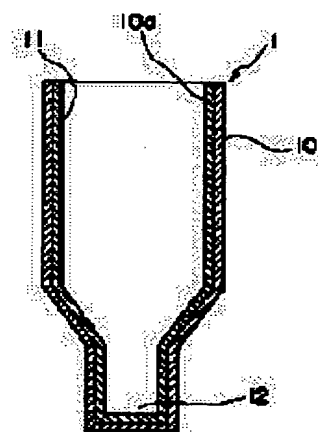
(72)Inventor : NODA AKIRA  
KOHIRO KENJI

## (54) GROWTH VESSEL FOR III-V GROUP COMPOUND SEMICONDUCTOR SINGLE CRYSTAL

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a crystal growth vessel fabricated so as to prevent cracks from being generated in the single crystal, at a low cost.

**SOLUTION:** This growth vessel is used at the time of performing the growth of a III-V group compound semiconductor single crystal, that comprises: placing a III-V group compound semiconductor raw material and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a growth vessel; heating the raw material and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to melt them; and gradually cooling the resulting melt. At this time, as shown in the figure, by coating at least the inner surface of a quartz growth vessel 1 with carbon 11, sticking of a growing crystal or B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to the inner surface of the vessel 1 can be prevented from occurring to prevent cracks from being generated in the growing crystal.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection].

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is III-V in a growth container. A group compound semiconductor raw material and B-2 O<sub>3</sub> It puts in. It heats at a heater and is said raw material and B-2 O<sub>3</sub>. It is III-V by dissolving and cooling the melt gradually. It is the growth container used in case a group compound semiconductor single crystal is grown up. This growth container is III-V characterized by being made of the quartz and covering the inside with carbon at least. Growth container of a group compound semiconductor single crystal.

[Claim 2] The thickness of said carbon layer is III-V according to claim 1 preferably characterized by being [ 10 micrometers - 200 micrometers ] 50 micrometers - 100 micrometers. Growth container of a group compound semiconductor single crystal.

[Claim 3] Said carbon layer is III-V according to claim 1 or 2 characterized by being made of a graphite or amorphous carbon. Growth container of a group compound semiconductor single crystal.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention — III-V the growth container pan of a group compound semiconductor single crystal — B-2 O3 using — III-V the crystal growth container used in case the raw material melt of a group compound semiconductor is cooled and a single crystal is grown up — being related — B-2 O3 [ for example, ] using — perpendicular gradient freezing (VGF) — law and perpendicular Bridgman (VB) — it is related with the growth container used in case a GaAs single crystal is grown up by law.

[0002]

[Description of the Prior Art] III-V, such as GaAs and InP, as the manufacture approach of a group compound semiconductor single crystal — liquid closure CHOKURARU skiing (LEC) — law and level Bridgman (HB) — law and VGF — law and a VB method are known.

[0003] While there is the advantage in which a circular wafer is obtained with the diameter of macrostomia in an LEC method, since the temperature gradient of the growth direction under crystal training is large, there is demerit in which the consistency of a rearrangement used as the cause which causes electric property degradation when producing an electron device must perform the well-known high diameter controlling method.

[0004] Since the temperature gradient of the growth direction under crystal training is small, while there is the advantage in which the crystal of low dislocation density is obtained, there is demerit in which only the wafer of a configuration (boiled-fish-paste form) for which diameter[ of macrostomia ]-izing is not only difficult, but depended on the crucible configuration is obtained in order to solidify raw material melt within a crucible (boat) in the HB method.

[0005] VGF and a VB method are theoretically the same, and are the crystal manufacture approach of having harnessed each advantage of an LEC method and the HB method. Since the temperature gradient of the crystal growth direction where a circular wafer is obtained by use of the crucible of a closed-end cylindrical shape is small, there is an advantage that the reduction in dislocation density is easy in the VGF method and a VB method.

[0006] In 3 pages — 36 pages of 35 semi-conductor researches, it is B-2 O3. The report about research into which the GaAs single crystal was grown up by the VB method is indicated closing. In this report, it is the inside of a crystal growth container (crucible) B-2 O3 If it is made for the end crater and raw material melt which have been covered not to contact, it is suggested that it can prevent that polycrystal is generated from the front face of the crystal under training.

[0007] However, when the crystal growth container made from a quartz is used, it is a quartz and B-2 O3. Since wettability is good and the wettability of GaAs melt and a quartz also has it, it is B-2 O3 during cooling (i.e., after crystal training). A growth container and a training crystal fix and there is a fault that a crack will occur in large quantities from a crystal shoulder. [ good ]

[0008] Moreover, although there is also a thing made from p-BN (pyrolysis boron nitride) as a crystal growth container, the container made from p-BN has the fault of it being expensive compared with the container made from a quartz, and causing increase of a crystal manufacturing cost.

[0009] Then, fixing with a crystal growth container and a training crystal is prevented, or the proposal about the growth container which comes to cover the front face of a container with an ingredient of a different kind or of the same kind for the various purpose, such as preventing polycrystallization, is made.

[0010] For example, it is indicated by the JP,3-122097,A public presentation official report about the crucible which comes to cover the inside of the crucible made from p-BN with powder, such as boron nitride. By using this crucible, fixing with a crucible and a training crystal can be prevented and it is supposed that a crystal ingot can be easily taken out from a crucible.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, with the technique indicated by JP,3-122097,A, since the crucible to be used is a product made from p-BN, there is a fault of causing the increase of cost.

[0012] It was made in view of the above-mentioned situation, and this invention is B-2 O3. It uses and is III-V. It is the crystal growth container used in case a group compound semiconductor single crystal is grown up, and is fixing with a training crystal and a growth container, and B-2 O3. It aims at it being cheap and offering the crystal growth container which enabled it to prevent that a crack occurs into a crystal by fixing with a growth container.

[0013]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, this invention is III-V in a growth container. A group compound semiconductor raw material and B-2 O3 It puts in. It heats at a heater and is said raw material and B-2 O3. It is III-V by dissolving and cooling the melt gradually. It is the growth container used in case a group compound semiconductor single crystal is grown up. This growth container is made of the quartz, and the inside is covered with carbon at least. Since it is prevented by it that the raw material melt of a training crystal contacts this melt and a wettability good quartz part, while fixing with a training crystal and a growth container inside is prevented, it is a carbon layer and B-2 O3. Since wettability is bad, it is B-2 O3. Since fixing with a growth container inside can also be prevented, generating of the crack resulting from those fixing can be prevented.

[0014] In this invention, 10 micrometers — 200 micrometers of thickness of said carbon layer are preferably good in it being

50 micrometers – 100 micrometers. Moreover, said carbon layer may be made of a graphite or amorphous carbon.

[0015] In addition, a good reason with the thickness of a carbon layer being 10 micrometers – 200 micrometers If the thickness of a carbon layer does not fulfill said lower limit, it is B-2 O3. A part for Nakamizu and carbon react. Direct B-2 O3 A growth container touches and it is a training crystal and B-2 O3. The fixing prevention effectiveness with a growth container is not fully acquired, but, on the other hand, it is because a carbon layer will exfoliate easily from the inside of a growth container if thicker than said upper limit. Moreover, if the thickness of a carbon layer is 50 micrometers – 100 micrometers preferably, it is B-2 O3. There is an advantage which the fixing prevention effectiveness is fully acquired, without the carbon coat of a growth container disappearing even if a part for Nakamizu and carbon react, and can form a carbon coat in a short time.

[0016]

[Embodiment of the Invention] The longitudinal section of an example of the crystal growth container concerning this invention is shown in drawing 1. As shown in this drawing, this crystal growth container 1 has done inside 10a by being covered with the carbon layer 11, even if there are few container bases 10 made from a quartz fabricated by the request configuration.

[0017] 10 micrometers – 200 micrometers of thickness of the carbon layer 11 are 50 micrometers – 100 micrometers preferably.

[0018] Moreover, the crystalline forms of the carbon which forms the carbon layer 11 are amorphous carbon, such as a graphite or glassy carbon, and pyrolytic carbon. In order to cover a graphite or amorphous carbon to the container base 10, the container base 10 is installed in the reaction chamber of a heating furnace, and while making the inside of the reaction chamber into a vacuum ambient atmosphere or an inert gas ambient atmosphere, it heats to predetermined temperature at a heater, and carries out by introducing and carrying out the pyrolysis of hydrocarbon gas or halogenated hydrocarbon gas, such as methane and benzene, into a reaction chamber. Or carbon is made into an evaporation source, and the body 10 of a container is installed in a chamber, and it may be made to carry out vacuum deposition of the carbon to the body 10 of a container. Moreover, it is possible not only the approach mentioned above but to make carbon cover with various well-known approaches.

[0019] Next, as mentioned above, the crystal growth approach using the growth container 1 of the container base 10 made from a quartz which comes to cover carbon inside at least is explained.

[0020] First, while installing seed crystal in the seed crystal installation section 12 (R) drawing 1 1 reference) of the growth container 1, it is III–V in the growth container 1: B-2 O3 which is the raw material and liquid encapsulant which consist of polycrystal of a group compound semiconductor It puts in. And it closes, after installing the growth container 1 in the ampul made from a quartz and carrying out evacuation of the ampul.

[0021] Then, ampul is installed in a vertical mold heating furnace, and it heats at a heater, and is B-2 O3. A raw material is dissolved. The output of a heater is adjusted, and a single crystal is grown up toward the upper part by cooling raw material melt from a seed crystal side to the temperature below the melting point gradually, maintaining a temperature gradient which serves as an elevated temperature from a seed crystal side gradually toward the upper part of raw material melt.

[0022] Since the inside of the growth container 1 made from a quartz is covered with the carbon layer 11, while the container itself is cheap according to the above-mentioned operation gestalt, it is B-2 O3 during crystal training. And since it is prevented that a training crystal fixes in the growth container 1, it can prevent a crack occurring into a training crystal.

[0023] in addition, the above-mentioned operation gestalt — setting — this invention — VGF — although the case where it applied to law was explained, this invention is applicable also to a VB method.

[0024] Moreover, the classes of crystal raisable with the application of this invention are III–V, such as GaAs and InP. It is the single crystal of a group compound semiconductor.

[0025] Furthermore, this invention is applicable not only to the single crystal of undoping but manufacture of the single crystal which doped the impurity. In that case, the raw material of a single crystal and B-2 O3 which are grown up into the growth container 1 What is necessary is just to charge the impurity which serves as a dopant together, in case it charges.

[0026]

[Example]

(Example 1) First, the quartz container with a die length of 180mm was installed in the reaction chamber of a heating furnace for the diameter of 80mm, and evacuation of the inside of the reaction chamber was carried out to  $2 \times 10^{-6}$ Torr. And the reaction chamber was heated at 1000 degrees C at the heater, and 70Torr installation of the methane (CH<sub>4</sub>) gas was carried out into the reaction chamber. It holds for 10 minutes, the pyrolysis was carried out, and the crystalline form formed the carbon layer of amorphism in the inside of a quartz container by thickness with an average of about 50 micrometers. The quartz container covered with carbon was picked out from the heating furnace after cooling, and this was made into the crystal growth container.

[0027] Next, the seed crystal with which growth bearing becomes the seed crystal installation section of the produced crystal growth container from the GaAs single crystal of <100> is put in, and it is B-2 O3 [ 100g ] in a crystal growth container further. It is \*\*\*\*\* about 3000g GaAs polycrystal. And after installing the crystal growth container in quartz ampul, evacuation of the quartz ampul was carried out to  $1 \times 10^{-6}$ Torr, and it closed with the hydrogen burner. The quartz ampul which carried out the vacuum lock was installed in the vertical mold heating furnace.

[0028] B-2 O3 which energized at the heater of a heating furnace, heated the crystal growth container so that the upper limit and raw material of seed crystal might serve as temperature of 1238 degrees C – 1255 degrees C, and was charged in the crystal growth container GaAs polycrystal was dissolved. It adjusted so that the temperature distribution after fusion of B-2 O3 and GaAs polycrystal and in melt went by the temperature gradient which is 5 degrees C/cm up, and it might become an elevated temperature, it cooled so that the training rate of a crystal might be set to per hour 2mm after that, and the crystal was raised.

[0029] When the heating furnace got cold to near the room temperature, quartz ampul was taken out from the inside of a furnace, it was broken and the crystal was taken out. When the obtained crystal was investigated, the overall length of 100mm was covered from seed crystal, and it was a perfect GaAs single crystal. Moreover, in the single crystal ingot, the

crack had not occurred at all.

[0030] (Example 2) the pyrolysis time amount of the methane (CH<sub>4</sub>) gas of an example 1 is changed — making — an inside — an average of — the GaAs single crystal was raised on the same crystal training conditions as the above-mentioned example using the crystal growth container made from a quartz which the crystalline form covered with the thickness of about 10 micrometers in the carbon layer of amorphism. The obtained crystal was a single crystal. Moreover, in the single crystal ingot, the crack had not occurred at all.

[0031] (Example 3) the pyrolysis time amount of the methane (CH<sub>4</sub>) gas of an example 1 is changed — making — an inside — an average of — the GaAs single crystal was raised on the same crystal training conditions as the above-mentioned example using the crystal growth container made from a quartz which the crystalline form covered with the thickness of about 100 micrometers in the carbon layer of amorphism. The obtained crystal was a single crystal. Moreover, in the single crystal ingot, the crack had not occurred at all.

[0032] (Example 4) the pyrolysis time amount of the methane (CH<sub>4</sub>) gas of an example 1 is changed — making — an inside — an average of — the GaAs single crystal was raised on the same crystal training conditions as the above-mentioned example using the crystal growth container made from a quartz which the crystalline form covered with the thickness of about 200 micrometers in the carbon layer of amorphism. The obtained crystal was a single crystal. Moreover, in the single crystal ingot, the crack had not occurred at all.

[0033] (Example 1 of a comparison) The GaAs single crystal was raised on the same crystal training conditions as the above-mentioned example using the crystal growth container made from a quartz which has not covered the inside with a carbon layer. Although the obtained crystal was a single crystal, many cracks had occurred.

[0034] (Example 2 of a comparison) the pyrolysis time amount of the methane (CH<sub>4</sub>) gas of an example 1 is changed — making — an inside — an average of — the GaAs single crystal was raised on the same crystal training conditions as the above-mentioned example using the crystal growth container made from a quartz which the crystalline form covered with the thickness of about 5 micrometers in the carbon layer of amorphism. Although the obtained crystal was a single crystal, many cracks had occurred.

[0035] (Example 3 of a comparison) the pyrolysis time amount of the methane (CH<sub>4</sub>) gas of an example 1 is changed — making — an inside — an average of — the GaAs single crystal was raised on the same crystal training conditions as the above-mentioned example using the crystal growth container made from a quartz which the crystalline form covered with the thickness of about 300 micrometers in the carbon layer of amorphism. Although the obtained crystal was a single crystal, a part of carbon layer of the crystal growth container made from a quartz had exfoliated, and many cracks had occurred from the part.

[0036]

[Effect of the Invention] According to this invention, it is B-2 O3. It uses and is III-V. Since [ of the growth container made from a quartz used in case a group compound semiconductor single crystal is grown up ] the inside was covered with carbon at least, while a crystal growth container is cheap It is fixing with a training crystal and a growth container inside, and B-2 O3 during crystal training. Since fixing with a growth container inside is prevented, generating of the crack resulting from those fixing can be prevented. Therefore, since a single crystal without a crack is raisable with sufficient repeatability, sharp reduction of a crystal manufacturing cost can be aimed at.

[0037] In addition, it is indicated about the boat which covered the lateral surface of the boat made from a quartz with carbon or an alumina in the JP,62-278184,A public presentation official report, and raised thermal reinforcement to it. By using this boat, deformation of the boat under crystal training is controlled and it is supposed that a good crystal without a defect of shape can be manufactured.

[0038] Moreover, it is indicated about the container which comes to form in a JP,6-239686,A public presentation official report the oxide layer which contains the configuration element of this container in the inside of the vertical mold container for crystal growth. By using this container, it is supposed that it can prevent that a training crystal polycrystal-izes from a container inside.

[0039] Moreover, in the boat for II-VI group compound semiconductor single crystal growth, the inside of the boat made from a quartz is formed in a split face, and it is indicated by the JP,63-123892,A public presentation official report about the boat which comes to cover the split face with the carbon film. By using this boat, generating of the pore between a boat wall surface and a training crystal can be prevented, and it is supposed that the crystal of high quality will be obtained.

[0040] Moreover, the inside of the crucible made from carbon is covered with glassy carbon, pyrolytic carbon, or silicon carbide in a JP,2-289484,A public presentation official report, and it is indicated about the crucible which comes to smooth an inside. It is supposed by using this crucible that the single crystal of a high grade will be obtained.

[0041] Moreover, it is indicated by using for JP,63-303884,A the container which comes to cover the inside of the ampul made from a quartz with the carbon film that it can prevent that Cd and Zn, and quartz ampul react at the time of growth of cadmium, zinc, and a tellurium compound semiconductor single crystal.

[0042] However, it is unknown in whether the fixing prevention effectiveness of a boat, a growth container, and a training crystal is acquired with the technique indicated by each official report of JP,62-278184,A and JP,6-239686,A. Furthermore, the technique which the example applied to training of an II-VI group compound semiconductor single crystal is only indicated by each official report of JP,63-123892,A, JP,2-289484,A, and JP,63-303884,A, and was indicated by these official reports is B-2 O3. It uses and is III-V. It is unknown whether it is effective also about the case where a group compound semiconductor single crystal is raised.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing of longitudinal section showing an example of the crystal growth container concerning this invention.

[Description of Notations]

1 Crystal Growth Container

10 Container Base

11 Carbon Layer

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-139597

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) IntCl.<sup>6</sup>  
C 3 0 B 29/40  
11/00  
H 0 1 L 21/208

識別記号  
5 0 1

F I  
C 3 0 B 29/40  
11/00  
H 0 1 L 21/208  
5 0 1 C  
C  
T

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-295003  
(22) 出願日 平成8年(1996)11月7日

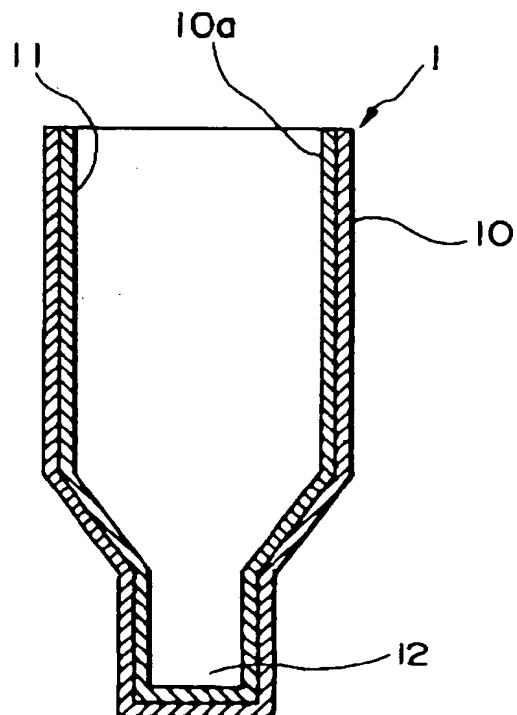
(71) 出願人 000231109  
株式会社ジャパンエナジー  
東京都港区虎ノ門二丁目10番1号  
(72) 発明者 野田 朗  
埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式  
会社ジャパンエナジー内  
(72) 発明者 小廣 健司  
埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式  
会社ジャパンエナジー内  
(74) 代理人 弁理士 荒船 博司

(54) 【発明の名称】 I I I - V 族化合物半導体単結晶の成長容器

(57) 【要約】

【課題】 結晶にクラックが発生するのを防止することができるようにされた結晶成長容器を安価で提供する。

【解決手段】 成長容器内に I I I - V 族化合物半導体原料と B<sub>2</sub> O<sub>3</sub> を入れ、ヒータにより加熱して前記原料及び B<sub>2</sub> O<sub>3</sub> を融解し、その融液を徐々に冷却することにより I I I - V 族化合物半導体単結晶を成長させる際に使用される成長容器であって、石英製の成長容器の少なくとも内面をカーボンで被覆したことにより、育成結晶と成長容器内面との固着及び B<sub>2</sub> O<sub>3</sub> と成長容器内面との固着を防止して育成結晶にクラックが発生するのを防ぐようにした。



### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 成長容器内にIII-V族化合物半導体原料と $B_2O_3$ を入れ、ヒータにより加熱して前記原料及び $B_2O_3$ を融解し、その融液を徐々に冷却することによりIII-V族化合物半導体単結晶を成長させる際に使用される成長容器であって、該成長容器は石英でできており、少なくともその内面がカーボンで被覆されていることを特徴とするIII-V族化合物半導体単結晶の成長容器。

【請求項2】 前記カーボン層の厚さは $10\mu m \sim 200\mu m$ 、好ましくは $50\mu m \sim 100\mu m$ であることを特徴とする請求項1記載のIII-V族化合物半導体単結晶の成長容器。

【請求項3】 前記カーボン層は、黒鉛または無定形炭素でできていることを特徴とする請求項1または2記載のIII-V族化合物半導体単結晶の成長容器。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、III-V族化合物半導体単結晶の成長容器さらには $B_2O_3$ を用いてIII-V族化合物半導体の原料融液を冷却して単結晶を成長させる際に使用される結晶成長容器に関し、例えば $B_2O_3$ を用いて垂直グラジェントフリージング(VGF)法や垂直ブリッジマン(VB)法によりGaAs単結晶を成長させる際に使用される成長容器に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】GaAsやInP等のIII-V族化合物半導体単結晶の製造方法として、液体封止チョクラスキー(LEC)法、水平ブリッジマン(HB)法、VGF法及びVB法が知られている。

【0003】LEC法には、大口径で円形のウェハが得られるという長所がある反面、結晶育成中の成長方向の温度勾配が大きいため、電子デバイスを作製した時の電気的な特性劣化を招く原因となる転位の密度が高い、公知の直径制御法を行わなければならない、という短所がある。

【0004】HB法には、結晶育成中の成長方向の温度勾配が小さいため低転位密度の結晶が得られるという長所がある反面、るつぼ(ポット)内で原料融液を固化させるため大口径化が困難であるだけでなくるつぼ形状に依存した形状(かまぼこ形)のウェハしか得られない、という短所がある。

【0005】VGF及びVB法は原理的に同じものであり、LEC法及びHB法のそれぞれの長所を活かした結晶製造方法である。VGF法及びVB法には、有底円筒形のるつぼの使用により円形のウェハが得られる、結晶成長方向の温度勾配が小さいため低転位密度化が容易である、という利点がある。

【0006】半導体研究35巻の3頁～36頁には、 $B_2O_3$ で封止しながらVB法によりGaAs単結晶を成

長させた研究についての報告が記載されている。この報告には、結晶成長容器(るつぼ)の内面を $B_2O_3$ により被覆してるつぼと原料融液とが接触しないようにすれば、育成中の結晶の表面から多結晶が発生するのを防止できることが示唆されている。

【0007】しかし、石英製の結晶成長容器を用いた場合には、石英と $B_2O_3$ との濡れ性がよく、またGaAs融液と石英との濡れ性もよいので、冷却中すなわち結晶育成後に $B_2O_3$ と成長容器と育成結晶とが固着してしまい、結晶肩部からクラックが大量に発生してしまうという欠点がある。

【0008】また、結晶成長容器としてp-BN(熱分解窒化ホウ素)製のものもあるが、p-BN製容器は石英製の容器に比べて高価であり、結晶製造コストの増大を招くという欠点がある。

【0009】そこで、結晶成長容器と育成結晶との固着を防いだり多結晶化を防ぐなど種々の目的で、異種もしくは同種の材料で容器の表面を被覆してなる成長容器についての提案がされている。

【0010】例えば、特開平3-122097号公開公報には、p-BN製のるつぼの内面を窒化ホウ素等の粉末で被覆してなるるつぼについて開示されている。このるつぼを用いることにより、るつぼと育成結晶との固着を防止でき、るつぼから結晶インゴットを容易に取り出すことができるとされている。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開平3-122097号公報に開示された技術では、使用するるつぼがp-BN製であるため、コスト増を招くという欠点がある。

【0012】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、 $B_2O_3$ を用いてIII-V族化合物半導体単結晶を成長させる際に使用される結晶成長容器であって、育成結晶と成長容器との固着及び $B_2O_3$ と成長容器との固着により結晶にクラックが発生するのを防止することができるようにされた結晶成長容器を安価で提供することを目的とする。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明は、成長容器内にIII-V族化合物半導体原料と $B_2O_3$ を入れ、ヒータにより加熱して前記原料及び $B_2O_3$ を融解し、その融液を徐々に冷却することによりIII-V族化合物半導体単結晶を成長させる際に使用される成長容器であって、該成長容器は石英でできており、少なくともその内面がカーボンで被覆されているようにしたものである。それによって、育成結晶の原料融液が、該融液と濡れ性のよい石英部分に接触するのが防止されるため、育成結晶と成長容器内面との固着が防止されるとともに、カーボン層と $B_2O_3$ との濡れ性が悪いため、 $B_2O_3$ と成長容器内面との固着も防止でき

るので、それらの固着に起因するクラックの発生を防ぐことができる。

【0014】この発明において、前記カーボン層の厚さは $10\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ 、好ましくは $50\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であるとよい。また、前記カーボン層は、黒鉛または無定形炭素でできていてもよい。

【0015】なお、カーボン層の厚さが $10\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ であるとよい理由は、カーボン層の厚さが前記下限値に満たないと、 $\text{B}_2\text{O}_3$  中水分とカーボンが反応し、直接 $\text{B}_2\text{O}_3$  と成長容器が接してしまい、育成結晶及び $\text{B}_2\text{O}_3$  と成長容器との固着防止効果が十分に得られず、一方前記上限値よりも厚いとカーボン層が成長容器の内面から容易に剥離してしまうからである。また、カーボン層の厚さが好ましくは $50\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であれば、 $\text{B}_2\text{O}_3$  中水分とカーボンが反応しても成長容器のカーボンコートが消失することなく十分に固着防止効果が得られ、また短時間でカーボンコートの形成を行える利点がある。

【0016】

【発明の実施の形態】図1には、本発明に係る結晶成長容器の一例の縦断面が示されている。同図に示すように、この結晶成長容器1は、所望形状に成形された石英製の容器基体10の少なくとも内面10aがカーボン層11で被覆されてできている。

【0017】カーボン層11の厚さは、 $10\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ 、好ましくは $50\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ である。

【0018】また、カーボン層11を形成するカーボンの結晶形態は、黒鉛またはガラス状炭素や熱分解炭素等の無定形炭素である。容器基体10に黒鉛もしくは無定形炭素を被覆するには、例えば加熱炉の反応室内に容器基体10を設置し、その反応室内を真空雰囲気もしくは不活性ガス雰囲気にするとともにヒータにより所定温度に加熱し、反応室内にメタンやベンゼン等の炭化水素ガスまたはハロゲン化炭化水素ガスを導入して熱分解させることにより行う。あるいは、カーボンを蒸発源とし、チャンバー内に容器本体10を設置して容器本体10にカーボンを真空蒸着するようにしてもよい。また、上述した方法に限らず、種々の公知の方法によりカーボンを被覆させることも可能である。

【0019】次に、上述したように石英製の容器基体10の少なくとも内面にカーボンを被覆してなる成長容器1を用いた結晶成長方法について説明する。

【0020】まず、成長容器1の種結晶設置部12（図1参照）内に種結晶を設置するとともに、成長容器1内にIII-V族化合物半導体の多結晶よりなる原料と液体封止剤である $\text{B}_2\text{O}_3$ を入れる。そして、その成長容器1を石英製のアンブル内に設置し、そのアンブルを真空排気した後、封止する。

【0021】続いてアンブルを縦型加熱炉に設置し、ヒータにより加熱して $\text{B}_2\text{O}_3$ と原料を融解させる。ヒータ

タの出力を調整して、種結晶側から原料融液の上方に向かって徐々に高温となるような温度勾配を維持しつつ徐々に原料融液を種結晶側から融点以下の温度に冷却することにより単結晶を上方に向かって成長させる。

【0022】上記実施形態によれば、石英製の成長容器1の内面がカーボン層11により被覆されているため、容器自体が安価であるとともに、結晶育成中に $\text{B}_2\text{O}_3$ 及び育成結晶が成長容器1に固着するのが防止されるので、育成結晶にクラックが発生するのを防ぐことができる。

【0023】なお、上記実施形態においては本発明をVGF法に適用した場合について説明したが、本発明はVB法にも適用可能である。

【0024】また、本発明を適用して育成できる結晶の種類は、GaAsやInP等のIII-V族化合物半導体の単結晶である。

【0025】さらに、本発明は、アンドープの単結晶だけでなく不純物をドーピングした単結晶の製造にも適用可能である。その場合には、成長容器1内に成長させる単結晶の原料と $\text{B}_2\text{O}_3$ をチャージする際に、一緒にドーパントとなる不純物をチャージすればよい。

【0026】

【実施例】

（実施例1）まず、直径80mmで長さ180mmの石英容器を加熱炉の反応室内に設置し、その反応室内を $2\times 10^{-6}\text{Torr}$ まで真空排気した。そして、ヒータにより反応室を $1000^\circ\text{C}$ に加熱し、反応室内にメタン（ $\text{CH}_4$ ）ガスを70Torr導入した。10分間保持し熱分解させ、石英容器の内面に平均約 $50\mu\text{m}$ の厚さで結晶形態が無定形のカーボン層を形成した。冷却後、加熱炉からカーボンで被覆された石英容器を取り出し、これを結晶成長容器とした。

【0027】次に、作製した結晶成長容器の種結晶設置部に成長方位が〈100〉のGaAs単結晶よりなる種結晶を入れ、さらに結晶成長容器内に100gの $\text{B}_2\text{O}_3$ と3000gのGaAs多結晶を込めた。そして、その結晶成長容器を石英アンブル内に設置した後、石英アンブルを $1\times 10^{-6}\text{Torr}$ まで真空排気して水素バーナーで封止した。その真空封止した石英アンブルを縦型加熱炉内に設置した。

【0028】加熱炉のヒータに通電し、種結晶の上端と原料が $1238^\circ\text{C}$ ～ $1255^\circ\text{C}$ の温度となるように結晶成長容器を加熱して、結晶成長容器内にチャージされた $\text{B}_2\text{O}_3$ とGaAs多結晶を融解した。 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、GaAs多結晶の融解後、融液中の温度分布が $5^\circ\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配で上方にいくほど高温になるように調節し、その後結晶の育成速度が毎時2mmとなるように冷却して結晶の育成を行った。

【0029】加熱炉が室温近くまで冷えた時点で炉内から石英アンブルを取り出し、それを壊して結晶を取り出

した。得られた結晶を調べたところ、種結晶から100 mmの全長に亘って完全なGaAs単結晶であった。また、その単結晶インゴットにはクラックが全く発生していなかった。

【0030】(実施例2) 実施例1のメタン( $\text{CH}_4$ )ガスの熱分解時間を変化させ、内面を平均約10  $\mu\text{m}$ の厚さで結晶形態が無定形のカーボン層で被覆した石英製の結晶成長容器を用い、上記実施例と同じ結晶育成条件でGaAs単結晶の育成を行った。得られた結晶は単結晶であった。また、その単結晶インゴットにはクラックが全く発生していなかった。

【0031】(実施例3) 実施例1のメタン( $\text{CH}_4$ )ガスの熱分解時間を変化させ、内面を平均約100  $\mu\text{m}$ の厚さで結晶形態が無定形のカーボン層で被覆した石英製の結晶成長容器を用い、上記実施例と同じ結晶育成条件でGaAs単結晶の育成を行った。得られた結晶は単結晶であった。また、その単結晶インゴットにはクラックが全く発生していなかった。

【0032】(実施例4) 実施例1のメタン( $\text{CH}_4$ )ガスの熱分解時間を変化させ、内面を平均約200  $\mu\text{m}$ の厚さで結晶形態が無定形のカーボン層で被覆した石英製の結晶成長容器を用い、上記実施例と同じ結晶育成条件でGaAs単結晶の育成を行った。得られた結晶は単結晶であった。また、その単結晶インゴットにはクラックが全く発生していなかった。

【0033】(比較例1) 内面をカーボン層で被覆していない石英製の結晶成長容器を用い、上記実施例と同じ結晶育成条件でGaAs単結晶の育成を行った。得られた結晶は単結晶であったが、多数のクラックが発生していた。

【0034】(比較例2) 実施例1のメタン( $\text{CH}_4$ )ガスの熱分解時間を変化させ、内面を平均約5  $\mu\text{m}$ の厚さで結晶形態が無定形のカーボン層で被覆した石英製の結晶成長容器を用い、上記実施例と同じ結晶育成条件でGaAs単結晶の育成を行った。得られた結晶は単結晶であったが、多数のクラックが発生していた。

【0035】(比較例3) 実施例1のメタン( $\text{CH}_4$ )ガスの熱分解時間を変化させ、内面を平均約300  $\mu\text{m}$ の厚さで結晶形態が無定形のカーボン層で被覆した石英製の結晶成長容器を用い、上記実施例と同じ結晶育成条件でGaAs単結晶の育成を行った。得られた結晶は単結晶であったが、石英製の結晶成長容器のカーボン層の一部が剥離しており、その部分から多数のクラックが発生していた。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、 $\text{B}_2\text{O}_3$ を用いてIII-V族化合物半導体単結晶を成長させる際に使用される石英製の成長容器の少なくとも内面をカーボンで被覆したため、結晶成長容器が安価であるとともに、結晶育成中に育成結晶と成長容器内面との固着及び $\text{B}_2\text{O}_3$ と成

長容器内面との固着が防止されるので、それらの固着に起因するクラックの発生を防ぐことができる。従って、クラックのない単結晶を再現性よく育成することができるので、結晶製造コストの大幅な低減を図ることができる。

【0037】なお、特開昭62-278184号公開公報には、石英製のボートの外側面をカーボンもしくはアルミナで被覆して熱的強度を高めたボートについて開示されている。このボートを用いることにより、結晶育成中のボートの変形が抑制され、形状不良のない良好な結晶を製造できるとされている。

【0038】また、特開平6-239686号公開公報には、結晶成長用縦型容器の内面に該容器の構成元素を含む酸化物層を形成してなる容器について開示されている。この容器を用いることにより、容器内面から育成結晶が多結晶化するのを防止できるとされている。

【0039】また、特開昭63-123892号公開公報には、II-VI族化合物半導体単結晶成長用ボートにおいて、石英製ボートの内面を粗面に形成し、その粗面をカーボン膜で被覆してなるボートについて開示されている。このボートを用いることにより、ボート壁面と育成結晶との間の気孔の発生を防止でき、高品質の結晶が得られるとされている。

【0040】また、特開平2-289484号公開公報には、カーボン製つぼの内面をグラッシーカーボン、パイロリティックカーボンまたは炭化珪素で被覆して内面を滑らかにしてなるつぼについて開示されている。このつぼを用いることにより、高純度の単結晶が得られるとされている。

【0041】また、特開昭63-303884号公報には、石英製アンプルの内面をカーボン膜で被覆してなる容器を用いることにより、カドミウム・亜鉛・テルル化合物半導体単結晶の成長時に、Cd及びZnと石英アンプルとが反応するのを防止できることが開示されている。

【0042】しかし、特開昭62-278184号及び特開平6-239686号の各公報に開示された技術では、ボートや成長容器と育成結晶との固着防止効果が得られるか不明である。また、さらに、特開昭63-123892号、特開平2-289484号及び特開昭63-303884号の各公報には、II-VI族化合物半導体単結晶の育成に適用した具体例が開示されているだけであり、それら公報に開示された技術が $\text{B}_2\text{O}_3$ を用いてIII-V族化合物半導体単結晶を育成する場合についても有効であるか否かは不明である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る結晶成長容器の一例を示す縦断面図である。

【符号の説明】

(5)

1 結晶成長容器  
10 容器基体

11 カーボン層

【図1】

